

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-167755

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 4/12  
3/068  
3/095

C 0 3 C 4/12  
3/068  
3/095

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-332172

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 12月12日

(71) 出願人

391009936

株式会社住田光学ガラス

埼玉県浦和市針ヶ谷四丁目 7 番25号

(72) 発明者

山崎 正明

埼玉県浦和市針ヶ谷 4 丁目 7 番25号 株式会社住田光学ガラス内

(72) 発明者

大塚 正明

埼玉県浦和市針ヶ谷 4 丁目 7 番25号 株式会社住田光学ガラス内

(72) 発明者

高久 英明

埼玉県浦和市針ヶ谷 4 丁目 7 番25号 株式会社住田光学ガラス内

(74) 代理人

弁理士 内田 明 (外 2 名)

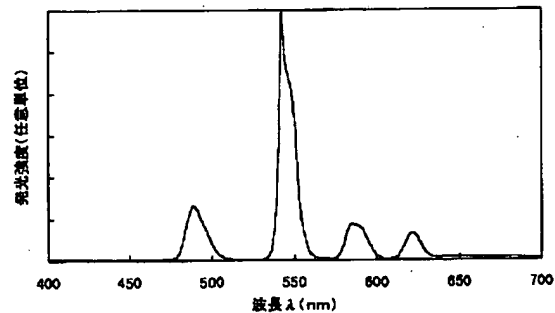
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス

(57) 【要約】

【課題】 蛍光剤として Tb 又は Eu を多量に含有させることができ、熱的耐久性やガラス強度が大きく、しかも、濃度消光を起こし難くエキマレーザ等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈する Tb 又は Eu 含有酸化物蛍光ガラスを提供する。

【解決手段】 モル％表示で、SiO<sub>2</sub> 2～60％、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～70％、(但し SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50～70％である)、RO<sub>5</sub> 30％、(但し R は、Mg, Ca, Sr, Ba より選ばれる一種以上の原子)、ZnO 0～15％、ZrO<sub>2</sub> 0～10％、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2～15％又は Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2～15％、(但し Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のいずれか一方を含む)、Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～20％、(但し Ln は、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tm より選ばれる一種以上の原子)、CeO<sub>2</sub> 0～1％、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～2％、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01～0.5％、R'<sub>2</sub>O 0～20％、(但し R' は、Li, Na, K より選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。



(2)

特開平10-167755

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、酸素(O)を含み、蛍光剤として、テルビウム(Tb)又は、ユウロピウム(Eu)を含むことを特徴とする可視光線の蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。

【請求項2】 モル%表示で、 $\text{SiO}_2$  2~60%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5~70%、(但し $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$  50~70%である)、 $\text{RO}$  5~30%、(但しRは、Mg, Ca, Sr, Baより選ばれる一種以上の原子)、 $\text{ZnO}$  0~15%、 $\text{ZrO}_2$  0~10%、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$  2~15%又は $\text{Eu}_2\text{O}_3$  2~15% (但し $\text{Tb}_2\text{O}_3$  と $\text{Eu}_2\text{O}_3$  のいずれか一方を含む)、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  0~20%、(但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種以上の原子)、 $\text{CeO}_2$  0~1%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0~2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.01~0.5%、 $\text{R}'_2\text{O}$  0~20%、(但しR'は、Li, Na, Kより選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする請求項1に記載の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は目に見えない紫外線を高効率で視覚的に観察可能な可視光に変換する材料であり、エキシマレーザー等のレーザー光軸調整等に使用可能で、また、ランプ用蛍光管、蛍光ファイバ、LCDのバックライトや表示装置に利用できる、可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】希土類元素を使用した蛍光体は従来から幅広く実用化されている。主なものとしては、ランプ用蛍光体、ブラウン管用蛍光体等がある。また近年、赤外光を反ストーク的に可視光に波長変換する材料が盛んに研究されており、レーザー材料などへの応用が検討されている。Tbイオンは緑色の蛍光を示すことからブラウン管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。Euイオンは、赤色領域にスペクトル幅の狭い蛍光を示すことから、カラーブラウン管用、高演色蛍光ランプ用材料として実用化されている。このように、Tb, Euを使用した蛍光体はすでに実用化されているが、これらは一般に適当な担体上に粉末状の蛍光体を塗布したものであり、表面的な発光しか得られない不透明体である。従来、このようなTb又はEuの蛍光を利用したガラスとしては、特公昭57-27047号公報、特公昭57-27048号公報、特開平8-133780号公報に開示されたものがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらに記載されているガラスは、例えば特公昭57-27047号

公報では蛍光剤として $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を最大1.5モル%しか含有していない。また、特公昭57-27048号公報では、蛍光剤として $\text{Tb}_2\text{O}_3$ を最大1.5モル%しか含有していない。この程度の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Tb}_2\text{O}_3$ の濃度では充分な蛍光強度が得られない。特開平8-133780号公報では、蛍光剤を多く含んでいるがフッ燐酸塩ガラスを用いているために熱的耐久性やガラス強度が小さいため、蛍光ランプ用ガラスや大型のガラス板の作製が困難である。本発明は上記課題を解決するためになされたもので、蛍光剤としてTb又はEuを多量に含有させることができ、熱的耐久性やガラス強度が大きく、しかも、濃度消光を起こし難くエキシマレーザー等の紫外線照射で可視域に強い蛍光を呈するTb又はEu含有酸化物蛍光ガラスを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】一般に希土類イオンの蛍光は濃度消光を起こし易く、希土類添加量とともに短波長側のガラス母体の基礎吸収が長波長側にシフトする。そのために、励起エネルギーの非発光中心による捕獲が起こり、強い蛍光を呈する蛍光材料が得られなかったが、本発明によってこのような問題は解決することができた。また、酸化物ガラスを用いることにより熱的耐久性やガラス強度が向上した。

【0005】すなわち、本発明は、(1)紫外線励起により可視域に蛍光を呈するガラス材料において、上記ガラス材料の構成成分として、少なくとも、ケイ素(Si)、ホウ素(B)、酸素(O)を含み、蛍光剤として、テルビウム(Tb)又は、ユウロピウム(Eu)を含むことを特徴とする可視光線の蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスを提供するものであり、具体的にはこのガラスを構成する原子として、(2)モル%表示で、 $\text{SiO}_2$  2~60%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5~70%、(但し $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$  50~70%である)、 $\text{RO}$  5~30%、(但しRは、Mg, Ca, Sr, Baより選ばれる一種以上の原子)、 $\text{ZnO}$  0~15%、 $\text{ZrO}_2$  0~10%、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$  2~15%又は $\text{Eu}_2\text{O}_3$  2~15% (但し $\text{Tb}_2\text{O}_3$  と $\text{Eu}_2\text{O}_3$  のいずれか一方を含む)、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  0~20%、(但しLnは、Y, La, Gd, Yb, Lu, Sm, Dy, Tmより選ばれる一種以上の原子)、 $\text{CeO}_2$  0~1%、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0~2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.01~0.5%、 $\text{R}'_2\text{O}$  0~20%、(但しR'は、Li, Na, Kより選ばれる一種以上の原子)であることを特徴とする上記(1)に記載の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスに関するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】この酸化物蛍光ガラスの各成分範囲を上記の様に限定した理由は次の通りである。 $\text{SiO}_2$ はガラス形成成分であり、上記範囲より少ないとガラスの融液の粘性が下がりガラスの形成が困難となる。また、上記範囲を超えるとガラス熔融温度が上がりガラス

(3)

特開平10-167755

の作製が困難になる。好ましくは、5～50%である。 $B_2O_3$ はガラス形成成分であり、上記範囲より少ないとガラス形成が困難となる。また、上記範囲を超えると耐久性が低下する。好ましくは、10～60%である。但し、 $SiO_2$ と $B_2O_3$ の合計が50～70%、好ましくは50～65%である。 $RO$ （但し $R$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ より選ばれる一種以上の原子）、 $Zn$ 、 $Zr$ はガラスの溶解性を向上させる成分であるが、上記範囲を超えるとガラスが不安定となり結晶化しやすくなる。上記の範囲以下ではガラスが融けにくくなる。好ましくは、それぞれ $RO$ 15～25%、 $ZnO$ 0～10%、 $ZrO_2$ 0～4%である。この $RO$ （アルカリ土類金属酸化物）を必須的に含有させることにより多量の $Tb_2O_3$ や $Eu_2O_3$ を安定に含有させることができる。 $R'_2O$ （但し $R'$ は、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ より選ばれる一種以上の原子）はガラス融液の熔融温度を低下させる働きをするが、上記範囲を超えると耐水性が低下し、失透傾向が大きくなりガラスが不安定となる。好ましくは、0～15%である。

【0007】 $Tb_2O_3$ は、紫外線励起により緑色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは2.1～11.3%である。 $Eu_2O_3$ は紫外線励起により赤色の蛍光を呈する重要な成分であるが、上記範囲より多くなるとガラスが得られにくくなる。好ましくは2.3～11.7%である。 $Ln_2O_3$ （但し $Ln$ は、 $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、 $Yb$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Dy$ 、 $Tm$ より選ばれる一種

以上の原子）は、ガラスの粘性を高め結晶化を抑える成分であるが、上記の範囲を超えるとその効果が弱くなる。好ましくは0～10%である。 $CeO_2$ は、 $Tb$ の増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えるとその効果が弱くなる。また、 $Tb$ を含まないときには青色の蛍光を示す成分でもある。好ましくは0～0.2%である。 $Bi_2O_3$ は、 $Eu$ の増感剤として働く成分であるが、上記範囲を超えると紫外線の透過率が低下して、その効果が弱くなる。好ましくは0～1%である。 $Sb_2O_3$ は、澄清剤として働く成分であるが、上記範囲以下では効果がなく、また超えると紫外線の透過率が低下する。好ましくは0.02～0.2%である。

【0008】本発明の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラスを製造するに当たっては、シリカ、無水ホウ酸、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、酸化テルビウム、酸化ユウロピウム等の相当する原料化合物を目的組成物の割合に応じて調合し、1200～1500℃の温度で2～3時間熔融し、次いで金型に流し出して成形することにより該蛍光ガラスを調製する。

【0009】以下に本発明の好ましい実施態様を要約して示す。

(1) ガラスを構成する成分をモル%で表示して下記の表1の組成を有する前記(1)に記載の可視蛍光を呈する酸化物蛍光ガラス：

【0010】

【表1】

(4)

特開平10-167755

表-1

$\text{SiO}_2$	5~50
$\text{B}_2\text{O}_3$	10~60
$\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$	50~70
$\text{RO}①$	15~25
$\text{ZnO}$	0~10
$\text{ZrO}_2$	0~4
$\text{R}'_2\text{O} ②$	0~15
$\text{Tb}_2\text{O}_3 ④$	2.1~11.3
$\text{Eu}_2\text{O}_3 ④$	2.3~11.7
$\text{Ln}_2\text{O}_3 ③$	0~10
$\text{CeO}_2$	0~0.2
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0~1
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0.02~0.2

①Rは、Mg、Ca、Sr、Baより選ばれる一種以上の原子

②R'はLi、Na、及びKより選ばれる一種以上の原子

③LnはY、La、Gd、Yb、Lu、Sm、Dy、Tmより  
選ばれる一種以上の原子④ $\text{Tb}_2\text{O}_3$ と $\text{Eu}_2\text{O}_3$ とはいずれか一成分とする。

## 【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

(実施例1) 表-3の実施例No. 1に示した組成となるように表-2の実施例No. 1の重量割合に原料を調合した。ここで、CaO、BaOは炭酸塩又は硝酸塩を用いた。調合した原料を、1200℃~1500℃の温度で2~3時間熔融し、金型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき緑色の蛍光を呈し、その蛍光スペクトルを図1に示した。

【0012】(実施例2~5) 表-2に示されるそれぞれの実施例No. に対応する重量割合に調合した原料を実施例1と同様の方法で熔融することによって安定に表-3に示されるそれぞれの組成を有するガラスを得た。実施例2~5で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈していた。

【0013】(実施例6) 表-3の実施例No. 6に示した組成となるように表-2の実施例No. 6の重量割合に原料を調合する。ここで、BaOや $\text{Na}_2\text{O}$ は炭酸塩又は硝酸塩を用いた。調合した原料を、1200℃~1500℃の温度で2~3時間熔融し、金型に流し出して成形することにより、安定にガラスが得られた。このように調製したガラスの365nmの紫外光で励起したとき赤色の蛍光を呈し、その蛍光スペクトルを図2に示した。

【0014】(実施例7~10) 表-2に示されるそれぞれの実施例No. に対応する重量割合に調合した原料を実施例6と同様の方法で熔融することによって安定に表-3に示されるそれぞれの組成を有するガラスを得た。実施例7~10で得られたガラスも、365nmの紫外光で励起することによって実施例6と類似のスペクトルが得られ赤色の蛍光を呈していた。

## 【0015】

【表2】

(5)

特開平10-167755

表-2

(g)

実施例No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	6.0	3.0	8.4	10.4	32.0	32.0	32.0	23.0	10.4	6.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.0	40.0	35.2	33.2	8.0	8.0	8.0	31.0	33.2	37.0
CaO	10.0	10.0	12.6	12.6				14.3	12.6	10.0
BaO					32.0	32.0	32.0			
ZnO	5.0	5.0	3.8	2.0	8.0	8.0	8.0		2.0	5.0
ZrO <sub>2</sub>					5.0		5.0			
Na <sub>2</sub> O					5.0	5.0	5.0	7.9		
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	15.0	15.0	41.8	8.5					
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						13.0	10.0	17.9	41.8	8.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.0	27.0	20.0							20.0
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5.0		1.5					14.0
CeO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1		0.1					
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						2.0		5.9		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.05	0.05	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2

【0016】

【表3】

表-3

(モル%)

実施例No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO <sub>2</sub>	10.0	5.1	13.5	17.1	48.2	49.5	48.2	30.0	17.0	10.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.4	58.1	48.9	47.0	10.4	10.7	10.4	35.0	46.8	53.4
CaO	17.9	18.0	21.7	22.2				20.0	22.1	17.9
BaO					18.9	19.4	18.9			
ZnO	6.2	6.2	4.5	2.4	8.9	9.1	8.9		2.4	6.2
ZrO <sub>2</sub>					3.7		3.7			
Na <sub>2</sub> O					7.3	7.5	7.3	10.0		
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	4.2	4.0	11.3	2.1					
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						3.4	2.6	4.0	11.7	2.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3	8.4	5.9							6.2
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.3		0.4					3.9
CeO <sub>2</sub>	0.06	0.06	0.06		0.05					
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						0.4		1.0		
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.02	0.02	0.07	0.03	0.06	0.03	0.05	0.07	0.07

【0017】(比較例)従来公知のガラス組成、すなわち、モル%でB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75%、Na<sub>2</sub>O 17%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%、CaO 3.45%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05%、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5%より計算された重量割合に混合した原料を1000℃～12000℃で熔融し、金型に流し出して成形することによりガラスを得た。次に、ここで調製したガラスの365nmの紫外線

で励起したときの蛍光スペクトルを測定したところ実施例1と類似のスペクトルが得られ緑色の蛍光を呈した。しかし、発光強度は、最も大きなピークの542nmで、実施例1の1/3倍であった(図1参照)。

【0018】

【発明の効果】本発明の酸化物蛍光ガラスは、目に見えない紫外線を高効率で可視的に観察可能な可視光に変換

(6)

特開平10-167755

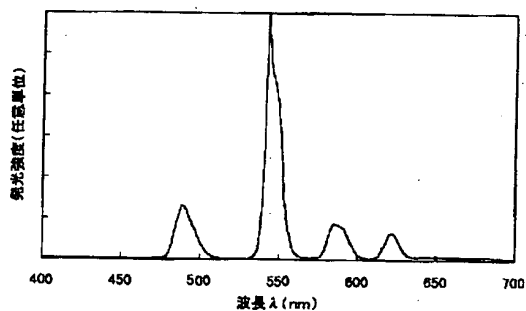
することができ、エキシマレーザ等のレーザー光の光軸調整等に使用可能である。また、本発明の蛍光ガラスは蛍光体を塗布することなく蛍光ランプ、LCDのバックライトや表示装置等に利用できるもので工業的用途の拡大が期待される。

【図面の簡単な説明】

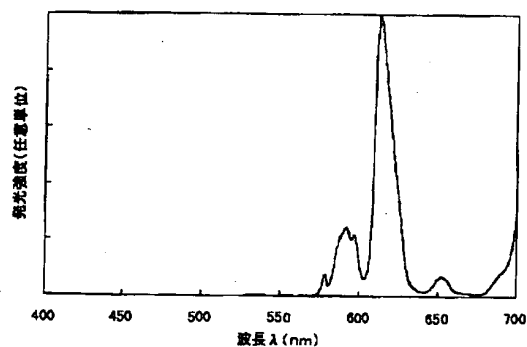
【図1】実施例1で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例6で調製したガラスの、365nmの紫外線で励起したときの蛍光スペクトルを示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 沢登 成人

埼玉県浦和市針ヶ谷4丁目7番25号 株式  
会社住田光学ガラス内